

白炭黑对 SIBR 胶料性能的影响

陈宏¹, 李花婷¹, 李炜东¹, 马维德¹, 张新军¹, 于国柱²

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039 2. 北京燕山石油化工公司研究院, 北京 102250)

摘要 研究白炭黑等量替代炭黑对集成橡胶(SIBR)胶料性能的影响。结果表明,白炭黑部分和完全替代炭黑,SIBR硫化胶的耐磨性能改善,0℃时的 $\tan\delta$ 值增大,60℃时的 $\tan\delta$ 值减小。用20~30份白炭黑等量替代炭黑,可获得加工性能、综合物理性能、耐磨性能、抗湿滑性能好和滚动阻力小的SIBR胎面胶。

关键词 集成橡胶;白炭黑;炭黑;胎面胶

中图分类号:TQ333.99;TQ330.38+3 文献标识码:B 文章编号:1006-8171(2005)03-0148-04

集成橡胶(SIBR)是以苯乙烯(St)、异戊二烯(Ip)和丁二烯(Bd)单体为原料,通过分子设计、控制聚合物化学组成和微观结构合成的^[1],是锂系橡胶重要的改性型产品^[2]。

SIBR具有NR、BR和SBR的结构单元,集成了NR、BR和SBR性能的优点。用SIBR作胎面胶主体材料,既可克服NR/BR/SBR共混胶微观相分离的缺点,又可解决胎面胶耐磨性能、抗湿滑性能和滚动阻力之间的矛盾,达到高性能轮胎对胎面胶性能的要求^[3,4]。同时,使用白炭黑也是降低轮胎滚动阻力的有效方法。为促进SIBR在高性能轮胎中的应用,本工作研究白炭黑等量替代炭黑对SIBR胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

SIBR,St/Ip/Bd质量比为25/40/35,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为78,北京燕山石油化工公司研究院中试产品;炭黑N375,天津海豚炭黑有限公司产品;易分散白炭黑,牌号Z1165MP,青岛罗地亚白炭黑有限公司产品。

1.2 胶料配方

SIBR 100,氧化锌 4,硬脂酸 2,软化剂 8,防老剂 3.5,硫黄 1.5,炭黑N375、白炭黑、偶联剂Si69、促进剂NS 变量(见表1,其中

表1 变量组分用量 份

组 分	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
炭黑 N375	70	60	50	40	30	0
白炭黑	0	10	20	30	40	70
偶联剂 Si69	0	1	2	3	4	7
促进剂 NS	1.5	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7

炭黑N375和白炭黑总用量为70份)其它 2.2。

1.3 试样制备

1#配方胶料采用常规二段混炼工艺混炼。一段混炼在1.57L本伯里密炼机(英国Farrel Bridge公司产品)中进行,加料顺序为:SIBR→小料→白炭黑→炭黑→软化剂;二段混炼加入硫黄和促进剂,在XK-160A型开炼机(上海橡胶机械厂产品)上进行。

2#~6#配方胶料采用三段混炼工艺混炼。一段和二段混炼在1.57L本伯里密炼机中进行,一段混炼加入SIBR、白炭黑和炭黑,二段混炼加入小料和软化剂;三段混炼加入硫黄和促进剂,在XK-160A型开炼机上进行。

硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为150℃× t_{90} 。

1.4 性能测试

(1)门尼粘度和门尼松弛试验在M200E型门尼粘度试验仪(北京友深电子仪器有限公司产品)上进行。门尼松弛试验条件为:温度 100℃,松弛时间 120s。

(2)滚动损失在登录普旋功率损失仪上测试。

(3) 耐磨性能试验在 LAT100 型磨耗试验机(荷兰 VMI 公司产品)上进行。

(4) 动态力学分析(DMA)在 DTMA-IV 型动态粘弹谱仪(美国 Rheometric Scientific™ 公司产品)上进行。测试条件为:频率 10 Hz,应变 0.5%,温度 -80 ~ +100 °C,升温速率 2 °C · min⁻¹。

(5) 其它性能按相应国家或行业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑等量替代炭黑对混炼胶性能的影响

(1) 门尼粘度和门尼松弛

门尼粘度和门尼松弛反映胶料的加工性能。门尼粘度小及门尼松弛时间(t_{70} , t_{80} 和 t_{90})短、应力松弛面积 A (由截距 k 和斜率 a 计算得出)小,胶料的加工性能好。白炭黑等量替代炭黑对混炼胶门尼粘度和门尼松弛的影响见表 2。从表 2 可以看出,白炭黑部分和完全替代炭黑的混炼胶门尼粘度稍有增大,门尼松弛时间 t_{70} 和 t_{80} 不变, t_{90} 稍有延长;白炭黑部分替代炭黑的混炼胶 A 稍有增大,完全替代炭黑的混炼胶 A 显著增大,这表明白炭黑等量替代炭黑,尤其是完全替代炭黑的胶料加工性能变差。

表 2 混炼胶的门尼粘度和门尼松弛参数

项 目	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
门尼粘度 ¹⁾	79	82	82	82	79	81
门尼松弛 (100 °C)						
t_{70}/s	3	3	3	3	3	3
t_{80}/s	4	4	4	4	4	4
t_{90}/s	6	6.5	6.5	7	8.5	8.5
k	64.1	66.8	66.5	66.7	66.1	65.3
a	-0.55	-0.56	-0.54	-0.55	-0.53	-0.49
A	1 103	1 113	1 162	1 130	1 193	1 365

注 1 [MI(1+4)]100 °C]。

(2) 门尼焦烧和硫化特性

白炭黑等量替代炭黑对混炼胶门尼焦烧和硫化特性的影响见表 3。从表 3 可以看出,白炭黑等量替代炭黑后,随着白炭黑用量的增大,混炼胶的门尼焦烧特性时间 t_5 和 t_{35} 及硫化时间 t_{90} 延长,这是因为白炭黑粒子小、比表面积大,会吸附

表 3 混炼胶的门尼焦烧和硫化特性

项 目	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
门尼焦烧(120 °C)						
t_5/\min	24	20	21	26	31	48
t_{35}/\min	34	28	31	38	48	74
$\Delta t_{30}/\min$	10	8	10	12	17	26
硫化仪数据(150 °C)						
$M_L/(dN \cdot m)$	12.30	11.86	11.88	12.80	12.00	14.50
$M_H/(dN \cdot m)$	34.48	34.07	33.93	33.78	34.34	33.98
t_{10}/\min	7.68	6.25	6.38	7.40	8.67	10.88
t_{90}/\min	15.78	14.87	16.70	19.00	23.63	38.85

胶料中的促进剂,使胶料的硫化速度下降。因此,在配方设计时,应根据白炭黑用量变化调整促进剂用量,避免胶料硫化速度过低。

2.2 白炭黑等量替代炭黑对硫化胶性能的影响

2.2.1 物理性能

白炭黑等量替代炭黑对硫化胶物理性能的影响如图 1~5 和表 4 所示。从图 1~5 可以看出,随着白炭黑用量的增大,硫化胶的拉伸强度、拉断

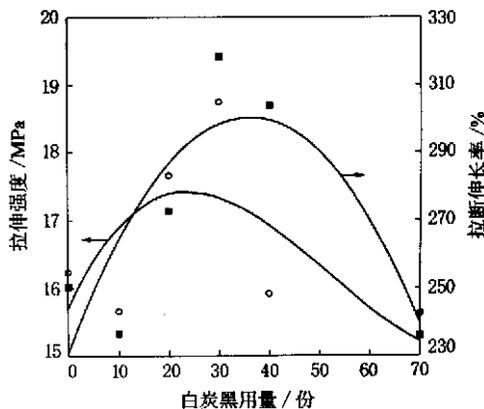


图 1 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率

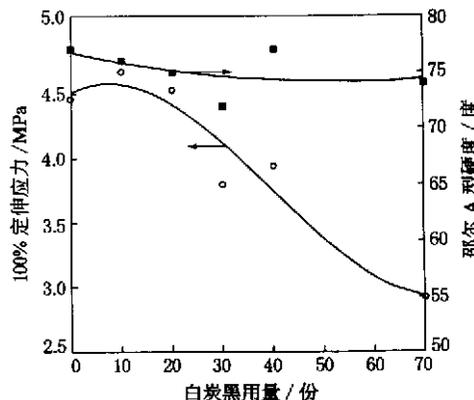


图 2 硫化胶的 100%定伸应力和邵尔 A 型硬度

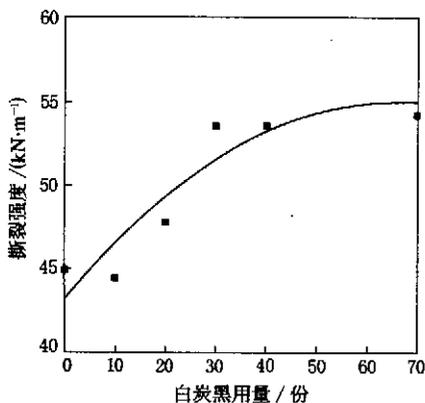


图3 硫化胶的撕裂强度

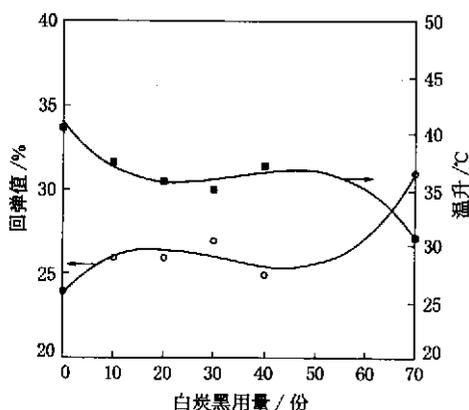


图4 硫化胶的回弹值和压缩升温

压缩升温试验条件 负荷 1 MPa,
冲程 4.45 mm, 温度 55 °C。

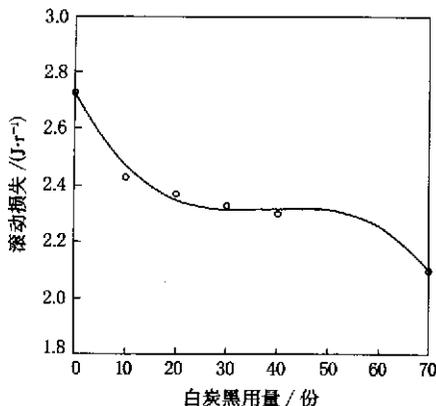


图5 硫化胶的滚动损失

伸长率和100%定伸应力先增大,在白炭黑用量为25、40和10份左右分别达到最大值,其后减小,硬度略有降低;撕裂强度显著增大,在白炭黑用量超过50份后趋于稳定;回弹值先增大,压缩

表4 硫化胶的耐磨性能

试验条件	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
倾角 16°						
速度 25 km·h ⁻¹	100	99.1	101.6	102.8	91.7	107.0
速度 2.5 km·h ⁻¹	100	100.4	100.7	104.8	100.7	118.5
倾角 5.5°						
速度 25 km·h ⁻¹	100	103.4	109.5	115.2	108.4	125.3
速度 2.5 km·h ⁻¹	100	102.3	108.4	116.2	113.9	132.4

注 按1#配方硫化胶的耐磨性能为100计。

温升和滚动损失先降低,在白炭黑用量为15~50份时变化不大,白炭黑完全替代炭黑后,回弹值增幅及压缩温升和滚动损失降幅较大。

从表4可以看出,全白炭黑硫化胶的耐磨性能优异;白炭黑用量为20和30份的硫化胶耐磨性能也较好,这可能是易分散白炭黑在胶料中的分散性较好,与橡胶之间作用强的缘故。

2.2.2 动态力学性能

硫化胶的DMA谱如图6所示,0和60 °C时的tanδ值如表5所示。从图6和表5可以看出,白炭黑部分和完全替代炭黑后,硫化胶的玻璃化温度向高温方向偏移,0 °C时的tanδ值增大,60 °C时的tanδ值减小,且白炭黑用量越大,60 °C时

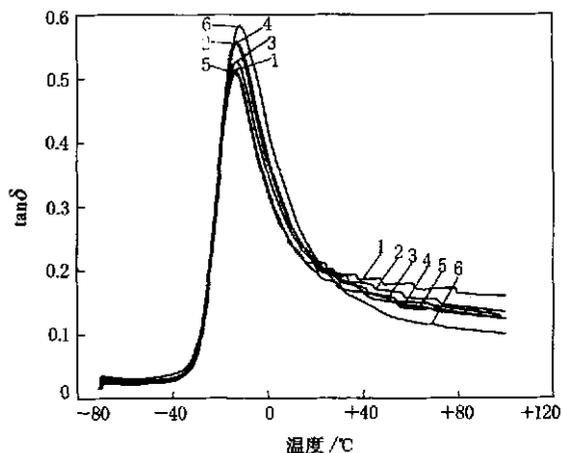


图6 硫化胶的DMA谱

1~6 分别代表1#~6#配方。

表5 硫化胶0和60 °C时的tanδ值

温度/°C	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
0	0.325	0.375	0.356	0.383	0.328	0.427
60	0.180	0.158	0.151	0.146	0.141	0.121

的 $\tan\delta$ 值越小,这与滚动损失变化趋势吻合。这表明,白炭黑部分和完全替代炭黑后,硫化胶的抗湿滑性提高,滚动阻力减小。

3 结论

(1) 白炭黑部分和完全替代炭黑, SIBR 硫化胶的耐磨性能总体改善, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 值增大, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 值减小,且白炭黑用量越大, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 值越小。

(2) 用 20~30 份白炭黑等量替代炭黑,可获得加工性能、综合物理性能、耐磨性能、抗湿滑性

能好和滚动阻力小的 SIBR 胎面胶。

参考文献:

- [1] Nordsick K H. The "Integral Rubber" concept—an approach to an ideal tire tread rubber[J]. Kautschuk + Gummi. Kunststoffe, 1985, 38(3): 178-185.
- [2] 韩秀山, 许加伟. 集成溶聚丁苯橡胶——一种具有市场潜力的新型胎面胶[J]. 轮胎工业, 2002, 22(8): 456-458.
- [3] 严自力, 王 新. SIBR 用于胎面胶的研究进展[J]. 石化技术, 1998, 5(4): 237-241.
- [4] 朱景芬. 集成橡胶 SIBR 的研究现状及发展前景[J]. 兰化科技, 1998, 16(3): 172-175.

收稿日期 2004-09-28

Effect of silica on properties of SIBR compound

CHEN Hong¹, LI Hua-ting¹, LI Wei-dong¹, MA Wei-de¹, ZHANG Xin-jun¹, YU Guo-zhu²

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100039, China; 2. Research Institute of Beijing Yanshan Petro-chemical Company, Beijing 102250, China)

Abstract The effect of the silica on the properties of SIBR compound by substituting for the same level of carbon black was investigated. The results showed that the abrasion resistance of SIBR vulcanizate improved by substituting the silica for the partial or whole carbon black, and at the same time, $\tan\delta$ at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ increased and $\tan\delta$ at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ decreased. A SIBR tread with better processibility, physical properties, abrasion resistance and wet traction as well as lower rolling resistance was obtained by using 20~30 phr silica instead of the same level of carbon black.

Keywords SIBR; silica; carbon black; tread

橡胶类期刊进入《中文核心期刊要目总览》 化学工业类核心期刊表的统计情况

中图分类号 Z87; TQ330 文献标识码 D

《中文核心期刊要目总览》由北京大学图书馆和北京高校图书馆期刊工作研究会编纂, 北京大学出版社出版。1992 年开始出版, 每 4 年再版更新一次。橡胶类期刊进入《中文核心期刊要目总览》化学工业类核心期刊表的统计情况如下。

1992 年, 进入《中文核心期刊要目总览》(第 1 版) 化学工业类核心期刊表的中文期刊共 40 种, 其中橡胶类期刊 2 种, 分别是《橡胶工业》(第 10 名) 和《合成橡胶工业》(第 16 名)。

1996 年, 进入《中文核心期刊要目总览》(第 2 版) 化学工业类核心期刊表的中文期刊共 36

种, 其中橡胶类期刊 2 种, 分别是《橡胶工业》(第 7 名) 和《特种橡胶制品》(第 14 名)。

2000 年, 进入《中文核心期刊要目总览》(第 3 版) 化学工业类核心期刊表的中文期刊共 35 种, 其中橡胶类期刊 2 种, 分别是《合成橡胶工业》(第 6 名) 和《橡胶工业》(第 11 名)。

2004 年, 进入《中文核心期刊要目总览》(第 4 版) 化学工业类核心期刊表的中文期刊共 41 种, 其中橡胶类期刊 2 种, 分别是《合成橡胶工业》(第 29 名) 和《橡胶工业》(第 30 名)。

《橡胶工业》是唯一连续 4 次进入《中文核心期刊要目总览》化学工业类核心期刊表的橡胶类期刊。

(本刊讯)